Aus der Medizinischen Klinik der Universität Bonn.
Direktor: Prof. Dr. Martini.

Methodik des quantitativen Bleinachweises in Blut u. Ausscheidungen nebst Bestimmungen des normalen Bleigehaltes der Ausscheidungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Medizinischen Fakultät der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Bonn.

Vorgelegt am 27. November 1935

von

Josef Kraus

aus Amberg in Bayern.

Bonn 1936

Anton Brand, Bonn

Gedruckt
mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Bonn.

Referent: Professor Dr. M a r t i n i.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Frau

Der Umstand, daß die chronische Bleivergiftung durch Aufnahme sehr geringer Bleimengen innerhalb eines großen Zeitraums zustandekommt, hat mit dazu beigetragen, daß lange Zeit hindurch über die Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse des Bleis wenig bekannt gewesen ist. Es machte erhebliche Schwierigkeiten, eine bilanzmäßige Übersicht über die Bleimengen zu gewinnen, welche im Verlauf einer Bleierkrankung zur Aufnahme und zur Ausscheidung kommen. Dieser Mangel an quantitativen Feststellungen hat die Auffassungen über das Zustandekommen der Bleivergiftungen in den letzten fünf bis sechs Jahrzehnten deutlich beeinflußt. Daß die Menge des aufgenommenen Bleis nicht ausschlaggebend für die Schwere der Vergiftung ist, wird durch die Tatsache belegt, daß einmalige Zufuhr einer relativ großen Bleimenge nicht immer zu so schweren und nachhaltigen Erkrankungen führt, wie man nach den Erfahrungen bei der chronischen Vergiftung annehmen sollte. Dem großen Einfluß des Zeitfaktors bei der letzteren wurde daher vielfach durch die Annahme eines „Bleistroms" Rechnung getragen. Gestützt auf ihre experimentellen Befunde, glaubten besonders Straub und Erlenmeyer (1) 1913—1914 noch, den Begriff des „Bleistroms" genauer entwickeln zu können. Sie erzeugten bei Tieren chronische Vergiftungen durch Anlage eines langsam zur Resorption kommenden Bleidepots im Körper und bestimmten die täglich zur Ausscheidung kommenden Bleimengen, sowie, nach dem Tod des Tieres, die Größe des Depotrestes und das in den Organen des Tieres gespeicherte Blei. Gesamtausscheidung und Depotverlust deckten sich bis auf 1%, und unter Vernachlässigung dieses Restes sprachen die Autoren die Vermutung aus, daß die geringfügige Retention des Bleis im Körper, falls eine solche überhaupt zustande kommt, für die Erklärung der Bleiwirkung keine Rolle spiele; daß vielmehr der dauernde Durchgang des Bleis durch den Körper eine fortwährende Insultierung desselben darstelle, die im Laufe der Zeit zur „Katastrophe" führt.

Gegen diese Ansicht spricht schon die Erfahrung, daß die Zeichen der Bleivergiftung nicht sogleich schwinden, wenn der Erkrankte von weiterer Bleiaufnahme ferngehalten wird. Die in den letzten 20 Jahren angestellten Untersuchungen haben ferner mit aller Bestimmtheit ergeben, daß eine nicht zu vernachlässigende Bleispeicherung im Körper stattfindet. Vor allem ist der alte Befund von Gusserow (2) bestätigt worden, der Bleiablagerung in den Knochen festgestellt hatte. Durch Verfeinerung des chemischen Bleinachweises wurde es möglich, nach und nach in so ziemlich allen Organen geringe Mengen Blei bei chronischer Vergiftung nachzuweisen. Daß dem Bleibefund in den Knochen eine Sonderstellung einzuräumen ist, wissen wir seit den ausgedehnten Untersuchungen von Minot und Mitarbeiter (3). Sie wiesen nach, daß das Blei im Knochen als unlösliches tertiäres Phosphat vorliegt (4). Aus Tierversuchen weiß man, daß die Bleianreicherung im Knochen durch eine nach und nach erfolgende Abwanderung aus anderen vorläufigen Bleispeichern (Leber usw.) zustandekommt (Behrens). Nach Behrens (5) findet sich das Blei des Knochens dort, wo die mobilisierbaren Kalkdepots liegen, nämlich im Periost und in der Epiphyse. Diese Tatsache weist darauf hin, daß das Knochenblei, in ähnlicher Weise wie das Calcium, zur Wanderung durch den Körper befähigt ist. Nach der heute herrschenden Auffassung besteht aber, im Gegensatz zur eigentlichen „Bleistrom"-Theorie, die wesentliche Wirkung des Bleistroms darin, daß durch denselben das Blei an jene Organe und Zellen herangebracht wird, in denen es eine — wenn auch nur vorübergehende — Ablagerung, und damit die Angriffspunkte für seine Giftwirkung, findet. Worin diese Giftwirkung besteht, darüber ist allerdings sehr wenig bekannt.

Die wechselnde Stärke des derart im Organismus zirkulierenden Bleistroms geht, soweit bekannt, der Schwere der Vergiftung parallel und spiegelt sich im großen und ganzen in der Größe der Bleiausscheidungen wieder. In erster Linie gilt dies für das Harn-Blei; für den Verdauungstraktus liegen die Verhältnisse komplizierter, weil hier Resorption und Ausscheidung nebeneinander hergehen. Die zahlreichen einschlägigen Untersuchungen haben sich

schon aus diesem Grunde vorwiegend mit dem Bleigehalt des Harns befaßt.

P. Schmidt und Mitarbeiter (6), Aub und Mitarbeiter (3), ferner Badham und Taylor (7) und Kehoe und Mitarbeiter (8) haben hier die ausgedehntesten Beiträge geliefert. Aus den Zusammenstellungen des Schmidtschen Arbeitskreises geht hervor, daß für den Bleigehalt der täglichen Harnmenge „ein kritischer Grenzwert aufgestellt werden kann, oberhalb dessen die Symptome der Bleivergiftung sich häufen, während sie darunter nur ganz selten zu finden sind. Er liegt bei etwa 0,1 mg Blei". Diese Feststellung mag im allgemeinen auch für die Befunde anderer Untersucher gelten. Aber die zahlenmäßigen Ergebnisse lassen für die Festsetzung eines solchen Grenzwertes einen sehr weiten Spielraum zu. Der Grund hierfür liegt zum Teil in der individuell verschieden großen Empfindlichkeit gegen Blei; diese drückt sich auch darin aus, daß erhöhte Bleiaufnahme zwar bald zu erhöhter Bleiausscheidung führt, eine Erkrankung aber oft erst nach Ablauf einer sehr verschieden langen Frist hervorruft. Untersuchungen dieser Art haben daher um so größeren Wert, je größer der Zeitraum ist, innerhalb dessen die Ausscheidungen der gleichen Personen zur Analyse kommen. Hierher gehört auch die Frage nach den etwaigen pharmakologischen Wirkungen jener kleinen Bleimengen, deren Aufnahme bei der weiten Verbreitung des Metalls unvermeidbar ist, und deren Ausscheidung die Festsetzung obiger Grenzwerte wiederum erschwert. Wieweit die Befunde auseinandergehen, zeigt die folgende Übersicht:

mg. Blei im Liter Harn.

Sicher Bleikranke	Gesunde Bleiarbeiter	Personen ohne außergewöhnlichen Bleikontakt	
0,1—0,2	0,03—0,15	0,02	Badham u. Taylor (7)
0,23—0,78 tgl.			Aub u. Mitarbeiter (3)
	0,052—0,089 (bis 0,2)	0,058—0,081	Kehoe (8)
0.15; 0,09; 0,07 (bis 1,0)	0,03	0,01—0,055	P. Schmidt und Mitarbeiter (6)
0,0—0,13	0,0—0,05	0,01—0,07	Fretwurst u. Hertz (9)
		0,02—0,05	Cooksey u. Walton (10)
		0,085	Millet (11)
		0,046	Tannahill (12)
0,033—0,394	0,01—0,02	0,000—0,005	Behrens u. Taeger (13)
0,012—0,15		bis 0,01	Bohnenkamp und Linneweh (14)
0,23			Brown (15)

Diese Ergebnisse zeigen also eine beträchtliche Streuung und rechtfertigen neue Untersuchungen schon deshalb, weil die Zuverlässigkeit der angewandten Mikromethoden der Bleianalyse vielfach bezweifelt worden ist. Ferner ist für die Zwecke der Diagnose und der versicherungsmäßigen Begutachtung Bleikranker das vorliegende Material nicht sehr brauchbar. Es wird sich hier oftmals um unklare Fälle handeln, bei denen die Zeit der erhöhten Bleiaufnahme weit zurückliegt und ausgeprägte Erkrankungssymptome vermißt werden. Die Frage, wieweit die vorangegangene Bleiaufnahme in späteren Ausscheidungen zum Ausdruck kommt, und ob in diesen Fällen die Größe der Bleiausscheidung einen Schluß auf eine noch bestehende Schädigung zuläßt, kann bisher nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Harn- und Faecesanalysen von Personen, welche zum Teil mit Blei nicht in außer-

gewöhnliche Berührung gekommen waren, zum Teil mit solchen, welche Blei wahrscheinlich in überdurchschnittlicher Menge aufgenommen hatten, ohne ausgeprägte Erkrankung zu zeigen.

Besondere Aufmerksamkeit war dabei der Prüfung der angewendeten Analysenmethodik zuzuwenden.

Übersicht über die zur Pb-Bestimmung in Harn und Faeces verwendeten chemischen Mikromethoden.

Die quantitative Erfassung der geringen Pb-Mengen in den Ausscheidungen ist nur nach Entfernung der organischen Begleitstoffe möglich. Das organische Material wird daher durch nasse Zerstörung (alkalische Hypochloritlösung, Kaliumchlorat-Salzsäure) oder trockene Veraschung (Erhitzen bis 500°) vernichtet. Diese vollständige Mineralisierung läßt sich nur bei Harn dadurch umgehen, daß in diesem durch Ammoniak (F a i r h a l l) oder durch Kaliumoxalat (P. S c h m i d t) Fällungen von Phosphaten bzw. Oxalaten hervorgerufen werden, die das Blei mitreißen und durch Glühen leicht ganz verascht werden.

Das gesamte Blei befindet sich nun im Gemenge mit teils löslichen, teils unlöslichen (vorwiegend Calcium-) Salzen. Blei aus Harn läßt sich auf dieser Stufe nach S e e l k o p f und T a e g e r unmittelbar mittels Dithizon colorimetrisch bestimmen. Bei allen übrigen Methoden folgt jedoch jetzt die Ausfällung des Bleis als sehr schwer lösliches Sulfid durch Schwefelwasserstoff oder durch Natriumsulfid. Diese Ausfällung bedeutet eine fast vollkommene Trennung von den begleitenden Salzen. Nur Eisen, Mangan, Kupfer, Wismut können die Sulfidfällung begleiten. Bleisulfid ist nun der Ausgangspunkt für die zahlreichen Variationen der weiteren Endbestimmung. Dieses sind:

1. Colorimetrische Bestimmung des schwarzen kolloidal gelösten Bleisulfids.

2. Überführung des Bleis in die rote Dithizonverbindung (bei Faecesanalysen; bei Harn siehe oben).

3. Überführung in das schwerlösliche weiße Bleisulfid und nephelometrische Bestimmung desselben (B a d h a m und T a y l o r).

4. Überführung in das schwerlösliche gelbe Bleichromat.:
   a) nephelometrische Bestimmung (Dankwortt und Jürgens).
   b) die Chromsäure des Bleichromats gibt mit Diphenylcarbazid eine colorimetrisch verwertbare Farbreaktion,
   c) die Chromsäure des Bleichromats oxydiert Jodkalium. Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat (Fairhall).

5. Überführung des Bleisulfids in Bleidioxyd PbO_2. Dies kann geschehen durch Oxydation mit Hypochloriten oder durch Elektrolyse (Schütz und Bernhardt). Das gebildete Bleidioxyd kann ebenso wie Bleichromat (4c) jodometrisch bestimmt werden. Oder man benützt die Oxydationswirkung des Bleidioxyds auf die Trillatsche Base (Tetramethyldiamino-diphenylmethan), wobei eine gut colorimetrierbare Blaufärbung entsteht.

Von P. Schmidt und Mitarbeitern wurde zu ihren umfassenden Untersuchungen eine analytische Methode ausgearbeitet, welche sich, nach vorausgegangener Schwefelwasserstoff-Fällung und daran angeschlossener Elektrolyse, dieser letzteren Farbreaktion mit der Trillat'schen Base als Endbestimmung bedient.

Sie wurde auch zu den eigenen Bleibestimmungen in der vorliegenden Arbeit benutzt, jedoch mit Abänderungen. Diese Abänderungen erwiesen sich als nötig, da es in manchen Fällen (bei der Kotanalyse) nicht gelang, mit der originalen Schmidt'schen Methode befriedigende Ergebnisse zu erzielen; zum anderen Teil stellen sie eine Vereinfachung des Verfahrens dar. Ferner mußten die Grundlagen des Verfahrens kontrolliert werden, da von verschiedener Seite besonders gegen die Zuverlässigkeit der elektrolytischen Bleidioxydabscheidung Einwände gemacht worden sind.

P. Schmidt und Mitarbeiter haben ihre Methodik im Laufe der Jahre in mehreren Einzelheiten verändert (16). Gleich geblieben sind die Grundzüge. Nach den letzten Veröffentlichungen sei der Gang kurz skizziert.

1. Harn. Er wird schwach essigsauer gemacht. Zusatz von Calciumchlorid-, dann von Kaliumoxalatlösung. Die Fällung, welche das Blei enthät, wird bei 500° verascht. Lösen des Glührückstandes

in Salpetersäure, Zusatz von Eisensulfat, dann Schwefelwasserstoff-Fällung. Die Ausfällung von Eisensulfid soll das Mitreißen des Bleisulfids begünstigen. Abfiltrieren des Niederschlages, Waschen desselben mit schwefelsäure- und schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol, um Eisen und Mangan zu entfernen, welche die spätere Elektrolyse stören könnten. Entfernung von Kupferspuren durch Waschen mit Kaliumcyanidlösung.

Lösen des Bleisulfids in starker heißer Salpetersäure. Nach Zusatz von Kupfersulfat und etwas Ammoniak wird in salpetersaurer Lösung elektrolysiert. Fortsetzung siehe unter 2.

2. Faeces (sowie Blut). Veraschung des Materials auf nassem Wege in einer Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung. Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak, Filtration der ausgeschiedenen Niederschläge (Phosphate etc.). Letztere können einen Teil des Bleis enthalten, es wird ihnen durch Kochen mit Natriumazetatlösung entzogen. Das Eluat kommt mit dem vorhergehenden ammoniakalischen Filtrat zusammen zur Schwefelwasserstoff-Fällung, so wie dies bei Harn (1) beschrieben ist. Auswaschen und Lösen der Bleisulfidfällung geschieht wie dort.

Das gesamte Blei aus Harn, Faeces oder Blut befindet sich nun in salpetersaurer Lösung und wird nach Zusatz von Kupfer- und Ammoniumsalz durch Elektrolyse an einer Platiniridiumanode als PbO_2 abgeschieden. Der Zusatz von Kupfer und Ammoniumsalz soll diese Abscheidung begünstigen. Nach vollzogener Abscheidung wird die mit PbO_2 bedeckte Anode in eine Lösung von Tetramethyldiamino-diphenylmethan in Eisessig getaucht. Die entstandene Blaufärbung wird colorimetrisch gemessen. Um eine Testfarbe zu erhalten, wird unter gleichen Bedingungen eine bekannte Bleimenge elektrolysiert. Das daraus erzeugte PbO_2 liefert die Vergleichsfärbung.

Beschreibung der eigenen Versuche.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei der Gang der Analyse, wie er sich im Verlauf der Arbeit als am zweckmäßigsten und sichersten erwiesen hat, vorangestellt. Die Abweichungen von den Original-Vorschriften nach P. Schmidt (16) werden weiter

unten begründet; des weiteren wird auf die Einwände einzugehen sein, die andere Untersucher gegen die Methode vorgebracht haben.

I. Isolierung des Bleis bis zur Elektrolyse.

A. Harn: 500—1000 cm Harn werden im Becherglas mit Eisessig angesäuert, bis Methylorange-Papier eben schwach gerötet wird. Dann setzt man auf je 1000 ccm Harn noch 1,5 ccm Eisessig zu. Weiterhin gibt man nun 5 ccm Calciumchloridlösung (12,5 g kristallisiertes Calciumchlorid + 250 ccm Wasser) zu und läßt aus einer Bürette unter gutem Umrühren gesättigte Kaliumoxalatlösung einfließen (Herstellung: 400 g Kalium oxalicum neutrale in 1 Liter heißem Wasser lösen. Lösung nach Erkalten über Nacht in den Eisschrank stellen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, sie enthalten Spuren Blei und werden verworfen oder dienen noch einmal im Gemisch mit neuem Kaliumoxalat zur Herstellung der gesättigten Lösung). Das Becherglas mit der Harn-Oxalatfällung bleibt mindestens 12 Stunden stehen. Dann saugt man die überstehende klare Flüssigkeit so weit als möglich ab und zentrifugiert den Rückstand. Man kann auch durch Faltenfilter filtrieren, falls man sich durch Kontrollanalysen von der Bleifreiheit der Filterasche überzeugt hat. Den Zentrifugierrückstand bzw. das Faltenfilter wäscht man einmal mit ca. 20 ccm einer Mischung von 10 ccm der obigen gesättigten Oxalatlösung mit 200 ccm Wasser aus. Nach Entfernung dieser Waschflüssigkeit gibt man den Zentrifugierrückstand bzw. das Faltenfilter mit Inhalt in eine Duranglasschale und trocknet auf dem Wasserbad oder im Trockenschrank. Die Duranglasschalen werden alsdann in einen Muffelofen gesetzt und dieser wird 3—4 Stunden lang auf 500° gehalten, wobei die Mindesttemperatur 450°, die Höchsttemperatur 550° betragen darf. Nach vollkommenem Abkühlen kommen in die Schale etwa 10 ccm Wasser und 5—8 ccm 20prozentige Salpetersäure (227 ccm konzentrierte destillierte Säure, Wasser bis 1000 ccm). Unter Aufbrausen (Bedecken mit Uhrglas) löst sich alles in der Säure. Man filtriert in eine Saugflasche hinein, wäscht mit insgesamt ca. 100 ccm Wasser mehrmals nach, gibt einige Tropfen Bromthymolblaulösung als Indikator (Mercks „Indikatoren") dazu und neutralisiert mit konzentriertem Ammoniak soweit, daß der

grünblaue Umschlag nicht ganz erreicht wird. (Die konzentrierte Ammoniaklösung wird durch Einleiten von Ammoniakgas aus der Bombe in eisgekühltes destilliertes Wasser hergestellt.) Zur nahezu neutralisierten Lösung fügt man 5 ccm Ferrosulfatlösung (5 g kristallisiertes Ferrosulfat, 200 ccm Wasser, 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure) zu. Das Gesamtvolumen wird mit Wasser auf 200—300 ccm gebracht. Die Saugflasche wird nun mit einem Gaseinleitungsrohr versehen und an einen Schwefelwasserstoff-Kipp angeschlossen. Man läßt für 2 Minuten einen mäßigen Gasstrom durchperlen (zwischen Saugflasche und Kipp eine Waschflasche mit Wasser einschalten). Jetzt nimmt man den Stopfen von der Saugflasche ab und gibt zum Inhalt tropfenweise verdünntes Ammoniak (1 Teil konzentriertes Ammoniak + 5—10 Teile Wasser), bis die Flüssigkeit Lakmuspapier eben bläut. Dabei fällt schwarzes Sulfid aus. Ein Ammoniaküberschuß muß vermieden werden, da sonst unnötig viel Hydroxyde oder Phosphate der Erdalkalien ausfallen, welche die spätere Filtration erschweren. Man leitet nun von neuem Schwefelwasserstoff ein, bis die Luft verdrängt ist und läßt die Saugflasche über Nacht am Kipp angeschlossen. 4—5 Saugflaschen können dabei hintereinander geschaltet werden. Vor der Filtration wird am nächsten Tag die folgende Mischung (= „Schwefel-Alkohol-Mischung") frisch bereitet und in fließendem Wasser oder im Eisschrank kaltgestellt:

50 ccm destillierter Methylalkohol,
3 ccm konzentrierte destillierte Schwefelsäure,
30 ccm frisches Schwefelwasserstoff-Wasser

(hergestellt durch 5 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas). Die Sulfidfällung in der Saugflasche wird auf ein Asbestfilter abfiltriert. Die Herstellung des letzteren erfordert besondere Sorgfalt: der mit konzentrierter Salpetersäure, dann mit konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit gekochte, schließlich mit Wasser gewaschene Asbest wird in einem Filterrohr auf einer Grundlage von Glaswolle gleichmäßig ausgebreitet und mit einer Porzellansiebplatte bedeckt. Der Durchmesser der Asbestfilterfläche beträgt ungefähr 2—3 cm. Das Filter darf weder zu lose noch zu fest gestopft sein, da im ersten Fall der Niederschlag nicht zurück-

gehalten wird, im zweiten die Filtration zu langsam verläuft. Die Asbestschicht ist ca. 1,5 bis 2,0 cm dick.

Die Sulfidfällung wird nun, unter Nachspülen mit etwas „Schwefel-Alkohol"mischung, auf dem Asbest abgesaugt. Dann werden ca. 20 ccm der gekühlten „Schwefel-Alkohol"mischung auf das Filter gebracht und ohne Absaugen 15 Minuten lang auf demselben belassen. Durch die Auflösung des Eisensulfids verschwindet dabei der größte Teil der schwarzen Fällung. Dann saugt man ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser zweimal nach. Die Ablösung des Bleisulfids soll nun möglichst bald erfolgen. Man kocht 15 ccm 20prozentige Salpetersäure (Herstellung siehe oben) in einem Kochkölbchen auf und gießt sie auf das Asbestfilter, welches man inzwischen auf ein Saugröhrchen von ca. 100 ccm gesteckt hat. Die Säure wird rasch durch das Filter gesaugt, in das Kochkölbchen zurückgegossen, schnell aufgekocht und wieder auf das nunmehr vorgewärmte Asbestfilter zurückgebracht. Man läßt diesmal die Säure ohne Absaugen ins Saugröhrchen tropfen, saugt dann den Rest scharf ab und spült den Asbest mit heißem Wasser aus dem Kochkölbchen mehrmals durch, bis das Wasser zuletzt fast neutral ist. Zu der ca. 70 ccm betragenden Gesamtflüssigkeit kommen 5 ccm 1prozentige Kupfersulfatlösung. Man neutralisiert dann mit konzentriertem Ammoniak bis zum Auftreten der blauen Kupferfarbe, nimmt diese mit 20prozentiger Salpetersäure (Herstellung siehe vorher) zurück und gibt 5 ccm der gleichen Säure als Überschuß zu. Die Flüssigkeit, deren Volumen nicht ganz 100 ccm betragen soll, kommt dann zur Elektrolyse.

B. Faeces oder Blut: Die Tagesmenge der Faeces wird in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und im Trockenkasten getrocknet, bis die Masse pulverisierbar wird. Sie wird dann im Mörser zerrieben, auf 0,1 g genau gewogen und aufbewahrt. 5 bis 10 g dieses Trockenkotes werden für eine Analyse abgewogen und in eine Duranglasschale gebracht.

Bei Bleianalysen im Blut werden 100 ccm desselben mit etwas Schwefelsäure verrieben und unmittelbar in einer Duranglasschale getrocknet. Die Schalen werden nun im Muffelofen bei 450—550° erhitzt, bis die Asche rein weiß ist. Meist sind 6 bis 12 Stunden

erforderlich. Der erkaltete Glührückstand wird mit ca. 15 ccm 20prozentiger Salpetersäure verrührt, man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne und gibt soviel Normal-Schwefelsäure (7 ccm konzentrierte Säure + 250 ccm Wasser) hinzu, daß der Rückstand eben bedeckt ist. Nach zwölfstündigem Aufenthalt im Eiskasten bringt man die Flüssigkeit mit den zum Teil ausgeschiedenen Sulfaten mit möglichst wenig Wasser in ein Zentrifugenglas und zentrifugiert 10 Minuten lang. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und in die Saugflasche gebracht (= Fraktion A). Der Rückstand wird zweimal mit je 20 ccm Wasser verrieben und jeweils zentrifugiert. Diese Waschwässer kommen ebenfalls zu Fraktion A. Der Rückstand im Zentrifugenglas wird mit je 30 ccm Wasser in ein weites Jenaer Reagenzglas überführt. Dann werden 20—30 ccm gesättigter Sodalösung (reinste Soda pro analysi) zugefügt. Der Sodaaufschluß erfolgt durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen in siedendem Wasser, wobei mit einem Glasstab öfters umgerührt wird. Die Flüssigkeit darf auf ca. 30 ccm eindunsten. Nach dem Erkalten wird in einem Zentrifugenglas abzentrifugiert. Die klare überstehende Flüssigkeit kommt zur Fraktion A. Der Rückstand wird mit verdünnter Sodalösung zweimal durchgerührt und zentrifugiert. Die Waschflüssigkeiten kommen ebenfalls zur Fraktion A. Die Fraktion A wird nach Bromthymolblau-Zusatz salpetersauer gemacht, mit Ammoniak neutralisiert, mit 5 ccm Ferrosulfatlösung (siehe bei Harn) versetzt und kommt in gleicher Weise zur Schwefelwasserstoff-Fällung, wie dies unter Harn beschrieben ist (= Fällung FA). Der im Zentrifugenglas verbliebene Rückstand vom Sodaaufschluß wird mit 20—30 ccm 20prozentiger Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung gelöst. Von einem eventuell nicht gelösten geringen Rest wird abfiltriert. Das salpetersaure Filtrat samt den Waschwässern (Fraktion B) kommt nach Zusatz von Indikator nach Neutralisation und Eisenzugabe, wie bei Bleifraktion A, getrennt zur Schwefelwasserstoff-Fällung (= Fällung FB). Bei Bleianalysen im Blut ist die Trennung in die Fraktionen A und B dann unnötig, wenn der Glührückstand, nach der Veraschung im Muffelofen, sich in Salpetersäure vollkommen löst. In diesem Falle wird nach Neutralisation und Eisenzusatz sogleich zur Schwefel-

wasserstoff-Fällung geschritten.

Bei Kotanalysen werden die getrennten Fällungen FA und FB entweder getrennt oder nacheinander auf demselben Asbestfilter in der bei Harn beschriebenen Weise abgesaugt und weiter behandelt. FA enthält meist wenig oder kein Blei.

C. Elektrolyse: Die nach A (Harn) und B (Faeces) erhaltenen, mit Kupfersulfat und Ammoniumsalzen versetzten salpetersauren Bleilösungen werden vor der Elektrolyse im Eisschrank gekühlt. Bei tagelanger Aufbewahrung in demselben wurden manchmal zu niedrige Bleiwerte gefunden.

Elektrolysen-Apparatur. Das ca. 100 ccm fassende, unten mit einem Ablaufhahn versehene zylindrische Elektrolysiergefäß enthält als Anode ein drehbares zylindrisches Platin-Iridiumnetz, Durchmesser 2 cm, Höhe 4 cm. Es sitzt auf der Achse eines mit einer Umdrehungszahl von 200—300 pro Minute laufenden Elektromotors. Die Stromzufuhr zur Elektrode erfolgt durch kupferne Schleifkontakte. Diese Anode wird von einem feststehenden kathodischen Platinnetz 5×11 cm zylindrisch umgeben.

Die Stromlieferung erfolgt durch einige Akkumulatoren.

Die gekühlte Elektrolysierflüssigkeit wird eingefüllt und die Stromstärke bei rotierender Anode in den ersten 10 Minuten auf 1,2 Amp., in den zweiten 10 Minuten auf 1,6 Amp., in den dritten 10 Minuten auf 2,0 Amp. durch Vorschaltwiderstand eingestellt. Die entsprechenden Spannungen an den Elektroden betrugen 2,8, 3,1, 3,2 Volt.

Da bei mangelhaftem Schleifkontakt Stromschwankungen auftreten können, die unbedingt vermieden werden müssen, ist die dauernde Einschaltung des Ampèremeters erforderlich. Nach genau ½ Stunde wird die Elektrolysierflüssigkeit allmählich durch fließendes reines Wasser ersetzt, währenddem die Elektroden noch unter Strom stehen. Die Stromstärke sinkt, je nach Reinheit des Wassers, bis auf einige Milli-Ampère. Die Anode wird dann herausgenommen (Kontakt mit Kathode vermeiden!) und sogleich in eine Lösung von ca. 0,1 g Tetramethyl-diamino-diphenylmethan in 25 ccm Eisessig getaucht. In dieser Lösung entsteht, falls auf der Anode Bleidioxyd abgeschieden war, die Blaufärbung. (Reinigung des Tetrame-

thyl-diamino-diphenylmethan: Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren der käuflichen Base aus heißem Aethylalkohol, unter Zusatz von etwas Schwefelammoniumlösung. 0,1 g des so gereinigten Produktes muß sich in 25 ccm Eisessig möglichst farblos lösen.)

Colorimetrie der Blaufärbung. Sie kann erfolgen

a) im Leitz'schen Universalcolorimeter unter Vorschaltung des Filters Nr. 9, dessen Absorptionsbereich am günstigsten liegt. Als Vergleichslösung wird dabei die von der Firma mitgelieferte Graulösung benützt. Da die Farbtiefe der blauen Lösungen der Menge des elektrolysierten Bleis fast proportional ist, genügt es, zwei oder drei Bleinitratlösungen bestimmten Gehalts zu elektrolysieren und die dabei ermittelten Extinktionskoeffizienten in ein Koordinatensystem einzutragen. Für jede gefundene Extinktion ist dann die zugehörige Bleimenge unmittelbar ablesbar. Näheres siehe unten.

b) Man elektrolysiert eine Bleilösung bekannten Gehaltes, erzeugt die Blaufärbung damit und vergleicht diese mit der unbekannten Blaulösung. Dazu ist jedes beliebige Colorimeter verwendbar. Die Schichthöhen sind den Bleimengen umgekehrt proportional, falls die Volumina der Eisessiglösungen gleich sind. Die Blaulösungen sind mindestens einige Stunden haltbar. Eine passende Bleistandardlösung wird hergestellt durch Auflösen von 0,1631 g reinstes Bleinitrat in 1000 ccm reinen Wassers, dem 10 ccm Salpetersäure zugesetzt sind. Diese Lösung (1 ccm = 0,1 mg Pb) wird vor Gebrauch im Bedarfsfalle verdünnt. Zu dieser Bleilösung setzt man 15 ccm 20prozentiger Salpetersäure, neutralisiert mit konzentriertem Ammoniak, säuert mit 5 ccm der gleichen Salpetersäure wieder an, kühlt im Eiskasten und füllt zur Elektrolyse zu 100 ccm auf.

Bei der Elektrolyse bleifreier Lösungen erhält man, wie das auch P. Schmidt und Mitarbeiter beschrieben haben, eine schwache Blaufärbung, deren Tiefe 0,008—0,01 mg Pb entspricht.

Wichtig ist die Bleifreiheit aller bei dem Verfahren angewandten Reagenzien:

Reinigung des Kaliumoxalates und Darstellung des Ammoniaks siehe bei Harn.

Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure müssen destilliert werden. Die Salpetersäure muß vollkommen chlorfrei sein, da Spuren desselben die Abscheidung des Bleis als Dioxyd beeinträchtigen.

Reinigung des gewöhnlichen destillierten Wassers durch nochmalige Destillation aus Glasgefäßen.

Abweichungen im vorstehend beschriebenen Verfahren von den Originalvorschriften von P. Schmidt und Mitarbeitern. Einwände anderer Autoren.

Die Bestimmung des Harnbleis ist im wesentlichen dieselbe, welche Litzner, Weyrauch und Barth (17) angegeben haben. Bei stark eiweißhaltigen Urinen wurde in vorliegender Arbeit das Eiweiß durch Kochen des schwachsauren Harns koaguliert und abfiltriert, dann in einer Duranglasschale bei 500° verascht. Das Harnfiltrat wurde in normaler Weise mit Oxalat gefällt. Die Oxalatfällung wurde mit der Eiweißasche vereinigt und in üblicher Weise weiterbehandelt.

Die Reinigung der Eisensulfid-Bleisulfid-Fällung ist gegenüber P. Schmidt dadurch vereinfacht, daß nach Übergießen mit der „Schwefel-Alkohol"-Mischung eine weitere Behandlung mit Kalium-cyanidlösung fortfällt. Letztere soll zur Entfernung von Eisen- und Manganspuren dienen. Aub und Mitarbeiter (3) behaupten, daß Mangan insofern die Elektrolyse beeinträchtigt, als es an der Anode als Mangandioxyd mitabgeschieden werden kann und dadurch einen erhöhten Bleigehalt vortäuscht. Ihre Angaben beziehen sich allerdings auf jodometrische Bestimmungen des PbO_2 bzw. MnO_2. Meine eigenen Versuche zeigen aber, daß bei der Elektrolyse das Mangan nicht stört.

Elektrolysiert wurden unter den üblichen Bedingungen

1. eine bleifreie Lösung von 0,050 g $MnSO_4 + 7H_2O$ (10 mg Mn entsprechend).

2. die gleiche Lösung + 0,08 mg Pb.

Gefunden: bei 1. 0,00 mg Pb,
bei 2. 0,08 mg Pb.

Die Gegenwart so hoher Manganmengen kennzeichnet sich übrigens bei der Elektrolyse durch das Auftreten der violetten Permanganatfärbung an der Anode. Eine solche wurde bei den Harn- und Faecesanalysen nie beobachtet.

In gleicher Weise wurde nachgewiesen, daß die Elektrolyse auch durch Eisenmengen bis zu 10 mg nicht gestört wird.

Elektrolysiert wurden

1. eine bleifreie Lösung von 0,050 g $FeSO_4 + 7H_2O$ (10 mg Fe entsprechend),

2. Lösung mit 10 mg Eisen und 0,05 mg Pb.

Gefunden:

bei 1. 0,00 mg Pb,

bei 2. 0,05 mg Pb.

Isolierung des Bleis aus Faeces. Seiser, Necke und Müller (18) führen im Gegensatz zum oben beschriebenen Verfahren die Veraschung des Kotes auf nassem Wege mit Schwefel-Salpetersäure durch. Die saure Lösung neutralisieren sie mit Ammoniak, filtrieren ab und behandeln den Rückstand mit heißer Natriumacetatlösung, um das Blei daraus zu eluieren. Bei der Anwendung dieser Methode in eigenen Versuchen erwiesen sich aber bleiverdächtige Faeces öfters bleifrei; auch wurde zugesetztes Blei kaum wieder gefunden. In der Annahme, daß die Eluierung des Bleis mit Natriumacetatlösung ungenügend verlaufe, wurde im Lauf der Versuche die oben beschriebene eigene Methode ausgebildet. Dabei wird also der Kot trocken verascht. Die Asche löst sich aber in Salpetersäure nur sehr unvollkommen, auch gibt die salpetersaure Lösung bei der zur Schwefelwasserstoff-Fällung nötigen Neutralisation sehr störende, voluminöse Fällungen von Calciumphosphat usw. Diese Schwierigkeiten wurden dadurch umgangen, daß zur Kotasche verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird. Dadurch wird der größte Teil des Calciums (und unter Umständen ein Teil des Bleis) als Sulfat gefällt, während die Phosphorsäure in Lösung bleibt. Die vom Calciumsulfat abzentrifugierte Lösung gibt nunmehr beim Neutralisieren kaum eine schwache Trübung und kommt nunmehr zur Schwefelwasserstoff-Fällung (= FA). Die Calciumsulfat-Fällung, welche auch Blei enthält, wird durch Kochen mit

Soda dem in der analytischen Chemie üblichen Sodaaufschluß unterworfen. Die entstandenen unlöslichen Carbonate enthalten die Hauptmenge des Bleis (= FB). Die Bleifreiheit der Soda wurde mit der empfindlichen Dithizonreaktion (22) festgestellt.

Beleganalysen.

10 g Trockenkot	gefunden 0,08 mg Pb,
10 g Trockenkot + 0,20 mg Pb	gefunden 0,26 mg Pb,
10 g Trockenkot	gefunden 0,06 mg Pb,
10 g Trockenkot + 0,10 mg Pb	gefunden 0,15 mo Pb,

Elektrolyse. Die Brauchbarkeit der elektrolytischen Bleiabscheidung mußte besonders sorgfältig geprüft werden, da sie von mehreren Autoren verschieden beurteilt worden ist (19). Die elektrolytische Bleibestimmung größerer Mengen (einiger Zehntelgramm) gehört zu den gesicherten Methoden der elektrochemischen Analyse. Hingegen mußte der Nachweis erbracht werden, daß auch Bruchteile von Milligrammen Blei auf diese Weise genügend sicher bestimmt werden können. Seelkopf und Taeger (19) sowie Behrens und Taeger (19) bezweifeln auf Grund ihrer Versuche, daß kleinere Mengen als etwa 1 mg Blei anodisch quantitativ abgeschieden werden können. Sie elektrolysierten radioaktives Blei (Thorium B) und stellten durch Strahlungsmessung fest, daß bei der Elektrolyse 0,2—86% der Gesamtbleimenge zur Anode gewandert waren; der Rest fand sich teils auf der Kathode, teils noch im Elektrolyten. In großen Versuchsreihen wurden die Bedingungen (Elektrolysedauer, Stromstärke, Temperatur, Konzentration der Salpetersäure, zugesetzte Bleimenge (10—200 Gamma) variiert, ohne daß sie ein einigermaßen befriedigendes Ergebnis erzielt hätten. Sie halten daher, im Gegensatz zu P. Schmidt und Mitarbeitern und anderen, die Elektrolyse solch kleiner Bleimengen überhaupt für unbrauchbar.

Die derart einander widersprechenden Befunde lassen wohl den Schluß zu, daß die Bedingungen für eine maximale Bleiabscheidung bei der Elektrolyse in relativ engen Grenzen liegen, welche nicht immer erreicht oder eingehalten worden sind.

Bei meinen eigenen Versuchen habe ich zunächst geprüft, ob sich Bleimengen von ungefähr 1—3 mg sicher abscheiden lassen.

Dies war nach den Angaben von Toepelmann (20) mit meiner vorstehend beschriebenen Apparatur leicht zu erreichen. Die Anode wurde vor und nach der Elektrolyse (nach Trocknung bei 230°) auf der Mikrowage gewogen.

Z. B. Elektrolyse folgender Lösung:

40 ccm HNO_3 (20-%ig),

5 ccm $CuSO_4$-lsg. (1-%ig).

Dann neutralisiert mit konzentriertem Ammoniak,

dann zugesetzt 40 ccm HNO_3 (20-%ig),

20 ccm Pb-Nitratlösung (= 2,0 mg Pb).

Auffüllen auf 200 ccm (hier wurde ein größeres Elektrolysiergefäß benutzt).

Elektrolyse bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde mit 0,3 bis 0,5 Amp.

Gefunden 2,429 mg PbO_2 auf der Anode (bei 230° getrocknet), entspricht 2,08 mg Pb.

Weitere Elektrolysen:

elektroysiert 2,00 mg Pb, gefunden 2,02 mg Pb,

elektrolysiert 2,50 mg Pb, gefunden 2,45 mg Pb.

Die gravimetrische Bestimmung von Bleimengen unter 1 mg wäre aber unmöglich gewesen, weil die Wägefehler dabei zusehr ins Gewicht fallen. Gerade um kleine Bleimengen von ca. 30—500 Gamma handelt es sich aber hier. P. Schmidt und Mitarbeiter konnten die quantitative Abscheidung solcher Mengen dadurch sehr wahrscheinlich machen, daß sie Proportionalität zwischen ihnen und der mit der Trillat'schen Base hervorgerufenen Blaufärbung nachwiesen. Ihre Ergebnisse lassen noch die Möglichkeit offen, daß die Abscheidung dieser gravimetrisch nicht mehr bestimmbaren Bleimengen mit einem konstanten Verlustfaktor behaftet ist. Hingegen zeigen meine nachfolgenden Versuche, daß die Abscheidung des Bleis bis zu 0,02 mg herunter tatsächlich eine quantitative ist.

In mehrfachem Versuch wurden 2,50 mg Pb in der beschriebenen Weise anodisch abgeschieden. Die Anode wurde sofort danach in eine Lösung von 1 g Tetramethyl-diamino-diphenylmethan in 250 ccm Eisessig gebracht. Die Farbtiefe der Lösung wurde mit dem Leitz'schen Colorimeter (Filter Nr. 9) mittels der Graulösung

bestimmt. Der Extinktionskoeffizient (für 1 cm Schichtdicke) ergab sich für 2,50 mg Pb in 250 ccm Eisessig zu 4,38, 4,42, 4,50, 4,42 (Mittel 4,43).

Für die quantitative Abscheidung von beispielsweise 0,25 mg Pb war (in 25 ccm Eisessig) daher der gleiche Extinktionskoeffizient zu erwarten, wenn die Abscheidung dieser Bleimenge auch eine vollkommene war.

Die Elektrolysebedingungen müssen, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, ganz bestimmte sein, damit dieses Ziel erreicht wird (die Apparatur ist schon vorher beschrieben worden).

Zugesetzte Pb-Menge mg	Elektrolyt			Ampére	Zeitdauer der Elektrolyse	Volt	Extinktionskoeffizient	
	Ammonitrat in 100 ccm*)	ccm freie 20%ige HNO_3 in 100 ccm	Gesamtvolumen ccm				gefunden	berechnet
0,20	0	20	200	0,3 0,5	20' 10'		0,48	3,55
0,20	0	20	200	0,3 0,5	20' 10'		0,35	3,55
0,20	0	20	200	1,5	30'		1,11	3,55
0,20	0	20	200	1,5	60'	3,7	2,91	3,55
0,20	0	20	200	2,5	60'		2,95	3,55
0,20	0	20	200	1—2,5	120'		4,26	3,55
0,20	0	20	100	1,5	120'	2,4	2,81	3,55
0,00	0	20	100	1,5	60'	2,4	0,12	0
0,20	0	5	100	1,5	60'	3,0	3,10	3,55
0,20	0	5	100	1,5	120'	3,0	2,38	3,55
0,20	0	5	100	2,0	20'	2,9	3,30	3,55
0,20	0	5	100	2,0	20'		3,92	3,55
0,10	20	5	100	2,0	20'	2,9	1,65	1,78
0,05	20	5	100	2,0	20'	2,9	0,54	0,89
0,20	20	5	100	1,2 1,6 2,0	10' 10' 10'	2,8 3,1 3,2	3,55	3,55
0,20	20	5	100	1,2 1,6 2,0	10' 10' 10'	2,8 3,1 3,2	3,60	3,55
0,10	20	5	100	1,2 1,6 2,0	10' 10' 10'	2,8 3,1 3,2	1,78	1,77
0,10	20	5	100	1,2 1,6 2,0	10' 10' 10'	2,8 3,1 3,2	1,85	1,77
0,05	20	5	100	1,2 1,6 2,0	10' 10' 10'	2,8 3,1 3,2	0,91	0,88
0,05	20	5	100	1,2 1,6 2,0	10' 10' 10'	2,8 3,1 2,2	0,90	0,88

Zugesetzte Pb-Menge mg	Elektrolyt			Ampére	Zeitdauer der Elektrolyse	Volt	Extinktionskoeffizient gefunden	gefunden
	Ammoniatrat in 100 ccm*)	ccm freie 20%ige HNO_3 in 100 ccm	Gesamtvolumen ccm					
0,02	20	5	100	1,2	10'	2,8	0 43	0,35
				1,6	10'	3,1		
				2,0	10'	3,2		
0,02	20	5	100	1,2	10'	2,8	0,39	0,35
				1,6	10'	3,1		
				2,0	10'	3,2		
0,01	20	5	100	1,2	10'	2,8	0,19	0,18
				1,6	10'	3,1		
				2,0	10'	3,2		
0,005	20	5	100	1,2	10'	2,8	0,19	0,09
				1,6	10'	3,1		
				2,0	10'	3,2		
0	20	5	100	1,2	10'	2,8	0,12	0
				1,6	10'	3,1		
				2,0	10'	3,2		

*) Bedeutet die Anzahl der ccm 20-%ige Salpetersäure, welche zum Ansatz zugegeben und dann mit Ammoniak neutralisiert wurden. Dann erfolgt der Zusatz der freien Säure (nächste Spalte). Der Elektrolyt enthielt ferner bei allen Versuchen 25 mg Kupfer (als Sulfat). Ammoniak und Kupfer begünstigen nach P. Schmidt die Bleiabscheidung.

Eine genügend quantitative Abscheidung unter den angegebenen Bedingungen wird somit nur erzielt, wenn die Stromstärke von 1,2 bis 2,0 Amp. in 30 Minuten gesteigert wird.

Nach ihren letzten Angaben (21) elektrolysieren Necke und Müller unter ähnlichen Bedingungen. Die Salpetersäure-Konzentration ist bei ihnen halb so stark, die Stromstärke beträgt 1,5 bis 2 Amp., die Elektrolysedauer 20 Minuten, die Temperatur 30 bis 35° (bei meinen obigen Versuchen steigt sie von etwa 4 bis 20°). Auch unter diesen Bedingungen erfolgt eine quantitative Abscheidung, wie die Autoren durch verschiedene Kontrollen beweisen (diese Veröffentlichung von Necke und Müller erschien erst nach Abschluß der eigenen Versuche; siehe auch die dort folgende Arbeit von Messerschmidt und Tartler (27)).

Die Methode versagt, wie aus der Tabelle hervorgeht, bei Bleimengen unter 0,01 mg, 0,005 mg Pb gibt unsichere Werte. Auch bei Leerversuchen (ohne Blei) tritt eine schwache Blaufärbung auf. Daß es sich hierbei um keine Verunreinigung der Reagenzien oder des Wassers durch Blei handelt, geht schon daraus hervor, daß die Färbung erzeugt werden kann, wenn die Elektroden 5 Minuten unter Spannung in reinstem Wasser stehen. Vermutlich handelt es sich um geringe Mengen aktiven Sauerstoffes. Für Bleimengen von 0,01 mg an ist also die Elektrolyse zur Bleibestimmung durchaus geeignet, entgegen den Behauptungen von Behrens. Die anodische Abscheidung ist gegenüber allen anderen Metallen für Blei spezifisch (Ausnahme: Mangan, siehe jedoch die obigen Versuche darüber), sodaß bei der Elektrolyse kein zu hoher Bleigehalt vorgetäuscht werden kann, vorausgesetzt, daß die Reagenzien rein sind. Hierin liegt ein wesentlicher Vorteil der elektrolytischen Methode.

Gesamt-Kontrolle der Methodik.

Behrens und Mitarbeiter bestreiten nicht nur den Wert der Elektrolyse, sondern behaupten auch, daß die vorhergehende Fällung des Bleis als Sulfid, namentlich aber das Auswaschen dieser Fällung mit schwefelwasserstoff-schwefelsäurehaltigem Alkohol, zu beträchtlichem Bleiverlust (bis zu 30%) führt. Es wurden daher reine wässrige Bleilösungen nach Eisenzusatz mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Fällungen wurden in der beschriebenen Weise ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. Diese Lösungen wurden in der als richtig erkannten Art elektrolysiert. Ferner wurden verschiedene Harne geteilt; die eine Hälfte wurde mit einer bestimmten Bleimenge versetzt; beide Hälften wurden getrennt analysiert.

gegeben mg Pb (als Nitrat)	nach Fe-Zusatz mit H_2S gefällt im Vol. ccm	gefunden
0,10	200	0,09
0,20	300	0,22
0,07	200	0,06
0,05	200	0,05
0,10	200	0,10

	Harnmenge und zugesetztes Pb	Pb gefunden
Harn A	500 ccm	0,03
	500 ccm + 0,10 mg Pb	0,14
Harn B	350 ccm	0,01
	350 ccm + 0,06 mg Pb	0,05
Harn C	800 ccm	0,06
	800 ccm + 0,15 mg Pb	0,19

Die Bleifreiheit der bei dem gesamten Bestimmungsverfahren angewandten Reagenzien geht daraus hervor, daß bei zahlreichen Harn- und Kotananalysen (siehe folgende Ergebnisse) der elektrolytische Leerwert von 0,005 bis 0,01 mg Pb gefunden wurde. Außerdem wurden mittels der empfindlichen Farbreaktion des Bleis mit Dithizon (22) die Reagenzien mehrfach nachgeprüft und bleifrei befunden. Die Mitveraschung von Filtern wurde, wenn möglich, vermieden: der Bleigehalt von 10 Filtern, Durchmesser 18,5 cm (Schleicher u. Schüll) wurde zu 0,09 mg Pb gefunden.

Bleibestimmungen in Harn und Faeces mit vorstehender Methode.

Sämtliche Analysen beziehen sich auf Personen, bei denen eine frühere oder jetzt noch bestehende Vergiftung mit Blei nach Anamnese und eingehender klinischer Beobachtung nicht anzunehmen ist. Von den 20 Personen, deren Ausscheidungen untersucht wurden, sind 10 in mehr als gewöhnliche Berührung mit Blei gekommen. Bei den übrigen 10 Personen handelt es sich in bezug auf die Bleiaufnahme um „Normalpersonen". Daher ergibt sich Gelegenheit zur Prüfung der eingangs erwähnten Frage, wieweit außergewöhnliche Berührung mit Blei auch mit außergewöhnlicher Ausscheidung verbunden ist. Zuvor wäre jedoch die Frage zu stellen, ob nicht gewisse Krankheiten, welche an und für sich mit Bleivergiftungen nichts zu tun haben, die Höhe der normalen Bleiausscheidung beeinflussen können. Bei den engen Beziehungen zwischen Calcium und Blei könnten krankhafte Veränderungen des Calciumstoffwechsels die Ausscheidung des Bleis beeinflussen.

Auch wäre daran zu denken, daß für das Tumorgewebe eine elektive Bleispeicherung behauptet worden ist (23). Diese Möglichkeiten sind aber bei allen untersuchten Personen ausschließbar. Daher ist die Gegenüberstellung der beiden Gruppe berechtigt.

Anamnese und klinische Befunde, auch bezüglich der Symptome etwaiger Bleivergiftung, sind im Nachfolgenden nur soweit verzeichnet, als sie vom Normalen abweichen oder sonst bedeutungsvoll erscheinen.

Gruppe I.

Personen, welche mit Blei in überdurchschnittliche Berührung gekommen sind.

Nr. 1 A. L., 32 Jahre alt. Telegraphenarbeiter (Kabellöter). Vor einiger Zeit starke Schweiße, Mattigkeit, Druckgefühl in der Nierengegend. Patient kommt zur versicherungsmäßigen Begutachtung, hat zur Zeit keine Beschwerden.

Seit 3 Monaten keine außergewöhnliche Berührung mit Blei mehr.

Befunde: Patient in gutem Ernährungs- und Kräftezustand. Innere Organe o. B. Im Röntgenbild zeigt der ganze Dickdarm starke Haustrierung, sonst normale Motilität. Stuhl nicht spastisch. Blutstatus normal, keine getüpfelten Erythrozyten bei mehrfacher Untersuchung. Haematoporphyrin im Urin negativ.

Nr. 2 H. R., 29 Jahre, Anstreicher.

Seit seinem 14. Lebensjahr im Malerberuf tätig, hat nach Angabe auch viel mit Bleiweiß und Mennige gearbeitet. In den letzten 7 Jahren wiederholter Krankenhausaufenthalt wegen Bronchitis, Fieber mit Nachtschweißen. Otitis media, Pneumonie und Rippenfellentzündung. Zuweilen Verstopfung und Durchfälle. In letzter Zeit Gewichtsabnahme, starkes Schwitzen. Die Bleiarbeit liegt mehrere Jahre zurück.

Befund: Etwas blasser Mann in mäßigem Ernährungszustand. Für tuberkulösen Lungenprozeß kein Anhaltspunkt. Blutstatus normal; keine getüpfelten Erythrozyten. Haematoporphyrin im Urin negativ. Zahnfleischexzision: keine Bleiablagerung. Feinschlägiger Tremor, relative Lymphozytose. Gewichtsabnahme.

Schwitzen und Durchfälle lassen die Diagnose Thyreotoxikose stellen.

Nr. 3 G. Sch., 34 Jahre, Winzer.

Hat nach seiner Angabe bei Arbeiten im Weinberg mit Blei-Arsenverbindungen zu tun gehabt. Im Anschluß an eine vor 4 Monaten erlittene Kontusion der linken Hüfte sind ischiasartige Beschwerden aufgetreten.

Letzter Bleikontakt liegt mindestens 6 Monate zurück.

Befund: Röntgenologisch und neurologisch kein Anhalt für Hüftgelenkserkrankungen. Abduktionshemmung des linken Beines. Blutstatus normal; keine getüpfelten Erythrozyten. Nicht der geringste Anhalt für Bleischädigung.

Nr. 4 J. Sch., 30 Jahre, Klempner.

War nach Angabe mit Blei- und Kupferarbeiten beschäftigt. Seit 2—3 Jahren Magenschmerzen, zum Teil mit Erbrechen, unabhängig von der Nahrungsaufnahme und der Art der Speisen. Zur Zeit öfters am Tage kolikartige Schmerzen.

Möglichkeit der Bleiaufnahme bis vor 4 Wochen.

Befund: Patient in gutem Ernährungs- und Kräftezustand. Röntgenologische Untersuchung und Magenausheberung ergeben eine chronische Gastritis und altes Ulkus duodeni. Im Blutbild 5 Vitalgranulierte auf 10 Blickfeldern, sonst normaler Blutstatus.

Kein Anhalt für Bleiintoxikation.

Nr. 5 P. U., 36 Jahre, Heizer.

Hatte nach seiner Angabe vor 4 Jahren mit Blei zu tun (Bleischlamm reinigen, trocknen und schmelzen). Nach viermonatiger Beschäftigung mit dieser Arbeit seien Schwellungen und leichtes Bluten des Zahnfleisches aufgetreten; ferner Appetitlosigkeit, Erbrechen, Schwindel, Nasenbluten und Ohrensausen; etwas später Zahn- und Nasenschleimhautgeschwüre. 8 Monate nach Beginn der Beschwerden seien krampfartige Schmerzen in der Magengegend aufgetreten. Hinfälligkeit, Gewichtsabnahme, zeitweilige Durchfälle. Vor 3 Jahren (1931) wurde die Arbeit aufgegeben. 1932 wurde er von 4 Untersuchern auf die Möglichkeit des Vorliegens einer Bleiintoxikation beobachtet, die sich gegen das Vorliegen einer Bleivergiftung aussprachen. Die Ausscheidungen scheinen

auf Blei nicht untersucht worden zu sein. Hingegen wurde eine chronische Quecksilber-Vergiftung als bestehend angenommen. U. schied auch wiederholt stark vermehrte Mengen Quecksilber in Stuhl und Urin aus.

Es bestehen jetzt noch Schwindel- und Schwächeanfälle, U. fühlt sich matt und hat ab und zu schmerzhafte Durchfälle.

In den letzten 3 Jahren keine Bleiarbeit.

Befund: Patient in gutem Ernährungs- und Kräftezustand. Kein Bleisaum. Probeexzision des Zahnfleisches zeigt keine Ablagerung. Blutstatus, abgesehen von leichter Lymphozytose (38 bis 41%), normal. Stuhl nicht spastisch.

Diagnose: Röntgen- und gastroskopische Untersuchung sprechen für chronische Gastritis. Daneben besteht noch vermehrte Hg-Ausscheidung.

Nr. 6 B. P., 63 Jahre, Buchdrucker.

Kam als Setzer über 40 Jahre lang mit Blei in Berührung, ist seit 3 Jahren außer Beruf. Vor 6 Jahren Koliken, Verstopfung und Durchfälle, Schwindelanfälle und Augenflimmern. Vor 4 Jahren wurde schwache Basophilie festgestellt. Ein Gutachten von 1932 lehnt eine Bleierkrankung ab.

Seit den letzten 3 Jahren keine Bleiarbeit mehr.

Befund: Patient in mittlerem Ernährungszustand. Kein Zeichen, das auf Bleivergiftung hinweist. Radialispuls leicht verhärtet. Blutdruck 150/85 mmHg. Leichte Dilatatio cordis und leichtes Emphysem. Blutstatus normal.

Diagnose: Leichte Arteriosklerose, dem Alter entsprechend.

Nr. 7 J. Sch., 48 Jahre, Maler und Anstreicher.

Seit seinem 13. Lebensjahr im Beruf, Arbeit auch mit Bleiweißfarben. Darm- oder Gelenkbeschwerden oder Lähmungen sind nie aufgetreten. Vor einem Jahr Apoplexie mit Lähmung der rechten Seite, die zurückging. Nach dem Gutachten einer städtischen Krankenanstalt handelt es sich um Apoplexie bei Hypertonie. Da Blei in Stuhl und Harn „nachweisbar“ (qualitativ) war, wurde das ganze Krankheitsbild als Bleivergiftung aufgefaßt.

Bleiarbeit bis vor einem Jahr.

Befund: rechte Extremitäten sind etwas mehr tonisiert. Armreflexe rechts stärker als links. Keine Sensibilitätsstörungen. Blutdruck (schwankend) 165/100—210/125 mmHg. Kein Bleisaum. Blutstatus normal. Haematoporphyrin im Urin negativ.

Diagnose: Genuine Hypertonie.

Nr. 8 M. P., 62 Jahre, Anstreicher.

Seit dem 14. Lebensjahr Arbeit mit Bleifarben. Seit einigen Jahren leichte Ermüdbarkeit, Magendrücken nach dem Essen, zeitweise starke Durchfälle und kolikartige Leibschmerzen. In den letzten 4 Jahren 10 kg Gewichtsabnahme.

Seit 4 Jahren keine Bleiarbeiten mehr.

Befund: Patient in gutem Ernährungs- und Kräftezustand. Kein Bleisaum, keine Streckerschwäche. Blutstatus bis auf leichte Lymphozytose (47%) normal. Haematoporphyrin im Urin nicht vermehrt. Patient ist Diabetiker (Blutzucker 188 –212 mg%, Harn einige Male zuckerhaltig, bei kohlehydratfreier Kost zuckerfrei). Herz aortenkonfiguriert. Blutdruck 175/90 –145/85 mmHg.

Diagnose: Allgemeine Arteriosklerose, leichter Altersdiabetes, spastische Obstipation.

Nr. 9 W. C., 23 Jahre, Anstreicher.

Beschäftigung mit Blei hat nach Angabe in geringem Maße stattgefunden. Vor 5 Jahren habe er nach ärztlicher Angabe eine Bleivergiftung gehabt (Kolikschmerzen, Schwäche in den Armen; Erholung nach 2 Monaten). Jetzige Beschwerden: Schwindelanfälle, häufiges Schwitzen, Schwäche in den Armen, besonders in den Unterarmen.

Seit etwa 8 Monaten kein Bleikontakt mehr.

Befund: Patient in mittlerem Ernährungs- und Kräftezustand. Für Bleivergiftung kein Anhalt. Es wird eine Lues mit Lues cerebro-spinalis festgestellt (Patellarreflexe links lebhaft, rechts selten und schwach; Achillessehnenreflexe links normal, rechts kaum auslösbar. Starke Blut- und Liquorreaktionen). Für Pb-Intoxikation nicht die geringsten Zeichen.

Nr. 10 A. T., 58 Jahre, Invalide (Beruf unbekannt).

Hat nach seiner Angabe vor 9 Jahren eine Bleivergiftung durchgemacht, von der er nach einem Jahr wieder hergestellt war.

Zur Zeit bestehen noch seltene Obstipationen. Seit 10 Tagen zunehmende Verschlechterung des Sehvermögens auf beiden Augen. In den letzten 9 Jahren mit Sicherheit kein Bleikontakt mehr.

Befund: Es besteht auf beiden Augen eine schwere Papillitis mit peripapillären und makulären Oedemen, Gefäßveränderungen und ausgedehnten Blutungen. Blutdruck wechselnd 210/125 bis 155/100 mmHg. Blutstatus bis auf Haemoglobinverminderung (67) normal.

Diagnose: Hypertonie mit Sehstörungen (Bleispätfolge).

Gruppe II.

Personen, welche in Bezug auf Bleiaufnahme als Normalpersonen zu bezeichnen sind.

Nr. 11 K. S., 36 Jahre, Schreiner.

Vor 5 Jahren Gastroenterostomie wegen Ulkus duodeni. Später eine Leukämie festgestellt und mit Milzbestrahlungen behandelt. Seit 3 Wochen Schmerzen unter dem linken Rippenbogen, mehrmals Erbrechen von dunkelrotem Blut. Veränderlicher Milztumor. Blut: Haemoglobin 36%, Erythrozyten 2,48 Millionen, Leukozyten 1 600. Blutkörperchen-Resistenz nicht vermindert. Unklares Krankheitsbild. Banti?

Nr. 12 J. H., 39 Jahre, Baukonstrukteur.

Seit 9 Jahren mittelschwerer Diabetes (Harn-, zucker- und azetonfrei bei 20 Insulineinheiten täglich). Geringe Dilatatio cordis und Stauungsbronchitis.

Nr. 13 F. W., 20 Jahre, kaufmännischer Angestellter.

Herdnephritis. Eiweiß im Harn ½—¾ ‰, Oedeme am Fußrücken und im Gesicht. Nierenprüfung: Konzentration bis 1024, Verdünnung bis 1002. Reststickstoff, Harnsäure und Kochsalz normal. Inaktive Tuberkulose des linken Lungenoberlappens.

Nr. 14 Frau F. H., 38 Jahre, verheiratet.

1920 schwere Kopfgrippe. Seit 4 Jahren langsames Steifwerden der rechten Hand, später des rechten Beines. Vor einem Jahr Behandlung in der Nervenklinik wegen Verwirrtheitszuständen. Patellarreflexe gesteigert, rechts mehr als links. Achillessehnenreflex rechts gesteigert. Leichter Tremor der rechten Hand. Romberg: leichtes Schwanken nach links.

Diagnose: Postenzephalitischer Prozeß.

Nr. 15 W. Th., 20 Jahre, Eisendreher.

Keine Bleiarbeit. Eingeliefert wegen eines Ohnmachtsanfalles. Hochgradige allgemeine Überregbarkeit. Für genuine Epilepsie kein Anhaltspunkt. Blutbild normal.

Nr. 16 H. M., 44 Jahre, Installateur im Gaswerk.

Röntgenologisch Duodenalgeschwür festgestellt. Behandlung mit Leubediät und Jejunalsonde.

Nr. 17 A. H., 31 Jahre, Kontoristin.

Lahmes und taubes Gefühl in der rechten Hand. Nachlassen der Kraft. Gleiche Beschwerden auch in beiden Beinen. Schmerzen in den Armen und im Rücken.

Nystagmus. Oppenheim rechts +, links +; Trömmler rechts ∅, links +. Fuß- und Patellarklonus. Ataxie bei Knie-Hackenversuch. Intentionstremor.

Diagnose: multiple Sklerose.

Nr. 18 E. H., kaufmännischer Lehrling.

Schwerer jugendlicher Diabetes. Körperlicher Befund ohne Besonderheiten.

Nr. 19 E. Th., Fischer.

Vor 2 Jahren Durchfälle, Zittern der Hände, häufige Schweißausbrüche, Haarausfall, Gewichtsabnahme. Grundumsatzerhöhung und Tremor der Hände vervollständigen den typischen Befund des Basedow.

Nr. 20 A. B., Anstaltsinsasse (Halbidiot).

Seit 2 Jahren mittelschwerer Diabetes.

Tabelle I.

Harn. Gruppe I.

Nr.	Zahl der Untersuchungstage	Zahl der anal. tägl. Harne	Mindestwert	Höchstwert	Mittelwert	Letzter Pb-Kontakt vor
1	6	5	0,02	0,15	0,073	3 Monaten
2	6	6	0,00	0,04	0,016	?
3	24	20	0,00	0,063	0,024	6 Monaten
4	7	4	0,01	0,05	0,025	4 Wochen
5	12	10	0,005	0,041	0,026	3 Jahren
6	11	11	0,00	0,024	0,011	3 Jahren
7	7	4	0,014	0,038	0,025	1 Jahr
8	11	11	0,00	0,028	0,010	4 Jahren
9	26	21	0,00	0,044	0,020	8 Monaten
10	13	11	0,005	0,017	0,009	9 Jahren
		Mittel:	0,005	0,049	0,024	

Harn. Gruppe II.

11	8	7	0,00	0,037	0,015
12	11	9	0,006	0,076	0,032
13	6	5	0,01	0,08	0,040
14	25	16	0,005	0,038	0,012
15	3	3	0,022	0,028	0,024
16	2	2	0,005	0,013	0,09
17	12	11	0,005	0,048	0,017
18	18	19	0,00	0,047	0,030
19	13	11	0,00	0,063	0,019
20	6	5	0,005	0,026	0,013
		Mittel	0,006	0,046	0,029

Tabelle 1. (Fortsetzung).

Faeces. Gruppe I.

Nr.	Zahl der Untersuchungen	Zahl der analys. täglichen Faeces	Mindestwert	Höchstwert	Mittelwert	letzter Pb-Kontakt vor
1	6	3	0,02	0,04	0,030	3 Monaten
2	6	4	0,016	0,20	0,076	?
3	24	16	0,00	0,06	0,014	6 Monaten
4	7	4	0,00	0,02	0,05	4 Wochen
5	12	3	0,058	0,16	0,114	3 Jahren
6	11	7	0,016	0,14	0,059	3 Jahren
7	7	6	0,08	0,224	0,131	1 Jahr
8	11	2	0,058	0,10	0,079	4 Jahren
9	26	12	0,00	0,238	0,090	8 Monaten
10	13	5	0,01	0,065	0,025	9 Jahren
		Mittel:	0,026	0,125	0,062	

Faeces. Gruppe II.

11	8	3	0,024	0,08	0,048
12	11	10	0,01	0,126	0,050
13	6	—	—	—	—
14	25	6	0,008	0,038	0,024
15	3	2	0,03	0,03	0,030
16	2	2	0,05	0,126	0,065
17	12	5	0,017	0,072	0,046
18	18	12	0,00	0,03	0,010
19	13	8	0,017	0,084	0,052
20	6	6	0,014	0,094	0,057
		Mittel:	0,019	0,075	0,042

Tabelle 2.

Harn.

Tagesausscheidung in mg	Gruppe I		Gruppe II	
	Zahl der Ausscheidung.	in Prozent	Zahl der Ausscheidung.	in Prozent
0–0,006	26	26	12	14
0,006–0,03	52	50	49	59
0,03–0,06	21	20	18	22
0,06–0,09	3	3	4	5
0,09–0,12	0	0	0	0
0,12–0,15	1	1	0	0
Summe:	103		83	

Faeces.

0–0,03	29	47	23	42
0,03–0,06	7	11	18	33
0,06–0,09	11	18	9	17
0,09–0,12	6	10	2	4
0,12–0,15	2	3	2	4
0,15–0,20	3	5	0	0
0,20–0,25	4	6	0	0
Summe:	62		54	

Tabelle 3.

Gruppe I.

No.	Zahl der Tage	Tägliche Durchschn.-Ausscheidung			Letzte Bleiaufnahme vor
		Harn	Faeces	Harn u. Faeces	
2	5	0,020	0,066	0,086	?
3	5	0,016	0,005	0,021	6 Monaten
	5	0,02	0,02	0,04	
6	5	0,011	0,043	0,054	5 Jahren
9	4	0,027	0,120	0,147	8 Monaten
		Gruppe II.			
12	7	0,034	0,049	0,083	
14	4	0,006	0,024	0,030	
18	5	0,038	0,01	0,046	
	6	0,031	0,015	0,046	
19	8	0,019	0,042	0,061	
20	5	0,013	0,051	0,064	

Diskussion der Ergebnisse.

Ein vollkommen klares Bild über die Größe der Bleiausscheidung vermittelt nur die fortlaufende Analyse sämtlicher Harn- und Faecesbleimengen innerhalb eines bestimmten (möglichst großen) Zeitraums. Das hier vorliegende Zahlenmaterial bietet nicht überall eine derartig lückenlose Folge, da im Verlauf der jeweiligen Untersuchungsperioden einzelne Harne, besonders auch Kote, nicht zur Analyse gelangten. Die Gruppierung des Materials erfolgte daher zunächst in der Weise, daß die Mittelwerte aus sämtlichen analysierten Ausscheidungen jeder Person zusammengestellt werden. Die Bleimenge in Milligramm bezieht sich auf die Tagesmenge Harn bzw. Kot (Tabelle 1). Wie die Tabelle zeigt, zeichnen sich die Nummern 1—10 durch keine höhere Harn-Bleiausscheidung aus. Mindest-, Mittel- und Höchstwerte sind dieselben wie bei Nummer 11—20. Dagegen zeigt sich in den Faecesausscheidungen ein gewisser Unterschied zwischen beiden Gruppen. Der

zweimal vorkommende Höchstwert der Gruppe II, 0,126 mg, wird in Gruppe I fünfmal beträchtlich überschritten mit 0,20, 0,16, 0,14, 0,224, 0,238. — Der aus den 10 Personen von Gruppe I gewonnene Durchschnitts-, Mindest-, Mittel- und Höchstwert liegt höher als in Gruppe II. Aber nicht alle Personen der Gruppe I haben durchweg höhere Ausscheidungswerte, wie sie in Gruppe II vorkommen. Es ist demnach nicht möglich, eine Person mit unbekannter Bleianamnese auf Grund ihrer Faeces-Bleiausscheidungen allein eindeutig in Gruppe I bzw. II einzuweisen.

Die Kotausscheidungen liegen im Vergleich zu den Ergebnissen von Kohoe (8) verhältnismäßig niedrig. Er fand bei Normalpersonen 0,2—0,38 mg täglich. Erst von 0,6 mg an soll eine Gefährdung auftreten. Bleikranke haben nach Badham und Taylor (7) eine Kot-Bleiausscheidung von 0,3—0,6, nach Aub (3) von 0,06—1,15 mg täglich.

In Tabelle 2 sind sämtliche Ausscheidungen nach Größe und Häufigkeit geordnet. Es ist ersichtlich, daß Faeces-Bleimengen von 0,15—0,25 mg nur bei Personen der Gruppe I auftreten; im übrigen zeigen beide Gruppen keine deutlichen Unterschiede.

Die täglich im Harn erscheinende Bleimenge beträgt bei beiden Gruppen 0,006 mg—0,03 mg in rund 50% aller Fälle. Für Mengen unter 0,006 mg ist die Häufigkeit 26% bzw. 12%. Dieses Ergebnis steht mit den Befunden von P. Schmidt und Mitarbeitern in Einklang (siehe die eingangs gegebene Übersicht). In Widerspruch dazu stehen nur die Befunde von Behrens und Mitarbeitern (19). Nach diesen bewegt sich die Tagesmenge bei Normalpersonen zwischen 0 und 0,005 mg, während Werte zwischen 0,01 und 0,02 mg ab nur bei sicherer Bleierkrankung vorkommen sollen.

Behrens und Mitarbeiter arbeiten nach der colorimetrischen Dithizonmethode. In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung (24) ist nachgewiesen, daß die ursprünglich von Seelkopf und Taeger (25) mitgeteilte Dithizonmethodik wegen des störenden Einflusses von Eisen zu niedrige Bleiwerte geben muß. Behrens und Taeger (26) haben daraufhin ihr Verfahren

modifiziert, ohne zu höheren Werten zu kommen. Weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht stehen noch aus.

Behrens behauptet einerseits, daß die elektrolytische Methode viel zu niedrige Zahlen liefert, andererseits, daß die mit dieser Methode erhaltenen Tagesmengen von 0,01—0,055 mg im Harn (P. Schmidt) auf Verunreinigungen der Reagenzien beruhen müssen. Wäre letzteres der Fall, so hätte in den angeführten eigenen Versuchen der nach Behrens zu hohe Harn-Bleiwert von durchschnittlich 0,02—0,03 mg Pb in allen Analysen auftreten müssen; denn es kamen stets Reagenzien gleicher Herkunft zur Verwendung. Die obigen Tabellen zeigen aber, daß in vielen Fällen Werte von 0,00—0,006 zu verzeichnen sind.

Tabelle 3 bringt die Gesamtausscheidung einiger Personen, bei denen innerhalb eines Zeitraums von 4—8 Tagen lückenlose Analysenreihen vorliegen. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Gruppen I und II — von Fall 9 abgesehen — nicht erkennbar. Offenbar liegt aber hier ein zu kleines und ungünstiges Vergleichsmaterial vor. Bei Fall 3 (G. Sch., Winzer) mit durchweg sehr niedriger Bleiausscheidung ist ja überhaupt fraglich, ob ein nennenswerter Bleikontakt jemals stattgefunden hat.

Zusammenfassung.

Beschreibung einer modifizierten Methode zur Bestimmung des Bleigehaltes menschlicher Ausscheidungen; Kontrolle und Kritik dieser Methode.

Anwendung dieser Methode zur Prüfung der Frage, wieweit Personen, die früher mit Blei in mehr als normale Berührung gekommen sind (Gruppe I), erhöhte Bleiausscheidung gegenüber Normalpersonen (Gruppe II) zeigen.

Feststellung, daß sich Personen der Gruppe I in dieser Hinsicht gegenüber denen der Gruppe II nicht scharf abgrenzen ließen. Jedoch kam bei Gruppe I ein durchschnittlich höherer Bleigehalt der Faeces zur Beobachtung.

Für Überlassung des Themas und die freundliche Unterstützung bei der Abfassung der Arbeit spreche ich Herrn Prof. Martini meinen besten Dank aus.

Literatur.

1. Straub und Erlenmeyer, Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. **14,** 310 (1913). Münch. med. Wo. **61,** 5 (1914).
2. Gusserow, zit. nach Heffter-Heubner, Hb. d. exp. Pharm., S. 1705, Bd. 3, T. 3 (1934).
3. Aub und Mitarbeiter, Lead poisoning (1926), Baltimore.
4. Aub und Mitarbeiter, J. ing. Hyg. **6,** 159 (1924).
5. Behrens, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **109,** 332 (1925). Verh. d. dtsch. Ges. f. i. Med., Wiesbaden (1933).
6. P. Schmidt und Mitarbeiter, Erg. Med. **12,** H. 3/4 (1929).
   Litzner und Weihrauch, Arch. f. Gewerbepath. **4,** 74 (1932).
7. Badham und Taylor, zit. nach Heffter-Heubner (s. 2), S. 1 727.
8. Kehoe und Mitarbeiter, zit. nach Heffter-Heubner (s. 2), S. 1 727.
9. Fretwurst und Hertz, Arch. f. Hyg. **104,** 215 (1930).
10. Cooksey und Walton, zit. nach Heffter-Heubner (s. 2), S. 1731.
11. Millet, Journ. biol. Chem. **83,** 265 (1929).
12. Tanahill, Med, J. Austral. 1, **16,** 194 (1929).
13. Behrens und Taeger, Ztschr. f. ges. exp. Med. **96,** 282 (1935).
14. Bohnenkamp und Linneweh, Dtsch. Arch. f. kl. Med. **175,** 157 (1933).
15. Brown, zit. nach Heffter-Heubner (s. 2), S. 1729.
16. P. Schmidt und Mitarbeiter, Dtsch. med. Wo. **52,** 1855 (1926) **54,** 520 (1928).
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Arch. f. Pharmaz. u. Ber. dtsch. Pharm. Ges. **271,** H. 2, S. 81 (1933).
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Arch. f. Hyg. **99,** 158 (1928).
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Dtsch. Arch. f. klin. Med., **96,** 587 (1909).
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Ztschr. f. Hyg. **112,** 559 (1931); **111,** 168; 162 (1930).
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Arch. f. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. **3,** H. 1 (1932).
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Ztschr. f. exp. Med. **75,** 706 (1931).
    P. Schmidt und Weyrauch, Diagn. d. Pb-Vergiftung, Jena 1933.
    P. Schmidt und Mitarbeiter, Ztschr. f. exp. Med. **94,** 1 (1934).
17. Litzner, Weyrauch und Barth, Arch. f, Gewerbepath. u. Gewerbehyg. **2,** 330 (1931).
18. Seiser, Necke, Müller, Ztschr. f. angew. Chem **43,** 96 (1929).
19. Aub und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. Anal. **7,** 33 (1935).
    Bass, Dtsch. Med. Wo. 1933, S. 1665.
    Seelkopf und Taeger, Ztschr. f. exp. Med. **91,** 539 (1933).
    Behrens und Taeger, Ztschr. f. exp. Med. **96,** 282 (1935).
    Schütz und Bernhardt, Ztschr. f. Hyg. **104,** 441 (1935).

20. Töpelmann, Journ. prakt. Chem. **121**, 289 (1930).
21. Necke und Müller, Angew. Chemie **48**, 259 (1935).
22. Helm. Fischer, Wissenschaft. Veröffentl. aus d. Siemenskonzern 1926 bis 1933.
23. Bell, zit. nach Heffter-Heubner (s. 2), S. 1871.
24. Kraus, Ztschr. f. exp. Med. **95**, 434 (1934).
25. Seelkopf und Taeger, Ztschr. f. exp. Med. **91**, 539 (1933).
26. Behrens und Taeger, Ztschr. f. exp. Med. **96**, 282 (1935).
27. Masserschmidt und Tartler, Angewandte Chem. **48**, 261 (1935).

Lebenslauf.

Als Sohn des Werkmeisters Johann Kraus und seiner Ehefrau Katharina, geb. Singer, wurde ich, Josef Kraus, am 18. November 1900 zu Amberg (Oberpfalz, Bayern) geboren. Nach Besuch der Volks-, Real- und Oberealschule in Amberg und Nürnberg und halbjährigem Heeresdienst 1918 legte ich im Sommer 1919 an der Kreisoberrealschule Nürnberg die Reifeprüfung ab. Von 1919 bis 1926 studierte ich an der Technischen Hochschule München Chemie und promovierte dort 1926 zum Dr.-Ingenieur. Von 1927 bis 1932 war ich Privatassistent am Physiologischen Institut der Universität Heidelberg. 1929/30 begann ich an der Universität Heidelberg das Medizinstudium und legte dort im Herbst 1930 das medizinische Vorexamen ab. Von 1932 ab setzte ich das medizinische Studium an der Universität Bonn fort und bestand dort im Herbst 1933 das ärztliche Staatsexamen. Nach Ablegung des Praktischen Jahres vom 1. Januar bis 31. August 1934 an der Medizinischen Universitätsklinik Bonn, sowie vom 1. April bis 31. Juli 1935 am städtischen Krankenhaus Mannheim erhielt ich am 10. Oktober 1935 die ärztliche Approbation. Zur Zeit bin ich wissenschaftlicher Chemiker in einer pharmazeutisch-chemischen Fabrik in Mannheim.